

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 AVR. 2001

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

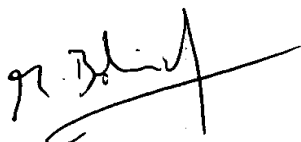
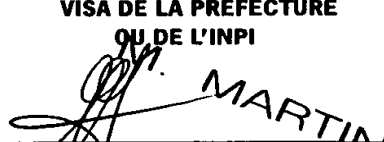
08 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE LIEU <i>75.04.00</i> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0005345 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 25 AVR. 2000		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN Michel BOLINCHES Service SGD/LG/PI - LAD 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09	
<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>(facultatif)</i> P10-1214			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Copolymères à blocs pour une composition de caoutchouc, une telle composition et pneumatique comprenant cette composition.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		Société de Technologie MICHELIN	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		4 . 1 . 4 . 6 . 2 . 4 . 3 . 7 . 9	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	23 rue Breschet	
	Code postal et ville	63000	CLERMONT-FERRAND
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>25.04-00</b> LIEU <b>000 5345</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réserve à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		P10-1214	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 7112/7107	
Adresse	Rue	23 place des Carmes-Déchaux	
	Code postal et ville	63040	CLERMONT-FERRAND CEDEX 09
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 73 10 71 71	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04 73 10 86 96	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Sulte», indiquez le nombre de pages jointes		1	
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Pour MFPM - Mandataire 422-5/S.020 Michel BOLINCHES		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. MARTIN	

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI   <b>0005345</b>		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire		08 829 W / 260899	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>				P10-1214			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>				Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°			
				Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°			
				Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°			
<b>5 DEMANDEUR</b>							
Nom ou dénomination sociale				MICHELIN Recherche et Technique S.A.			
Prénoms							
Forme juridique				Société Anonyme			
N° SIREN				<input type="text"/>			
Code APE-NAF				<input type="text"/>			
Adresse		Rue		Route Louis Braille 10 et 12			
		Code postal et ville		1763 GRANGES-PACCOT			
Pays				SUISSE			
Nationalité				Suisse			
N° de téléphone (facultatif)							
N° de télécopie (facultatif)							
Adresse électronique (facultatif)							
<b>5 DEMANDEUR</b>							
Nom ou dénomination sociale							
Prénoms							
Forme juridique							
N° SIREN				<input type="text"/>			
Code APE-NAF				<input type="text"/>			
Adresse		Rue					
		Code postal et ville		<input type="text"/>			
Pays							
Nationalité							
N° de téléphone (facultatif)							
N° de télécopie (facultatif)							
Adresse électronique (facultatif)							
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Pour MFPM - Mandataire 422-5/S.020 Michel BOLINCHES</b>						<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  	



La présente invention concerne des copolymères à blocs destinés à former une matrice élastomère d'une composition de caoutchouc réticulable au soufre et d'hystérèse réduite, une telle composition de caoutchouc qui est utilisable dans une bande de roulement de pneumatique, une telle bande de roulement et un pneumatique l'incorporant qui présente une  
5 résistance au roulement réduite.

La réduction de l'hystérèse des mélanges est un objectif permanent de l'industrie du pneumatique afin de limiter la consommation d'essence et de préserver ainsi l'environnement.

Cette réduction d'hystérèse doit se faire en conservant intacte, voire en améliorant l'aptitude à la mise en oeuvre des mélanges.

10 Pour atteindre l'objectif de baisse d'hystérèse, de nombreuses solutions ont déjà été expérimentées. En particulier, la fonctionnalisation en bout de chaîne est apparue comme une voie intéressante.

La plupart des voies proposées a consisté en la recherche de fonctions adjointes en fin de polymérisation et susceptibles d'interaction avec le noir de carbone, par exemple incluses  
15 dans des polymères étoilés ou couplés à l'étain. A titre d'exemple, on peut citer le document de brevet européen EP-A-709 235.

D'autres fonctions interagissant avec le noir de carbone ont également été adjointes en bout de chaîne, comme la 4,4'-bis-(diéthylaminobenzophénone), encore appelée DEAB, ou d'autres fonctions aminées. A titre d'exemple, on peut citer les documents de brevet FR-A-2  
20 526 030 et US-A- 4 848 511.

Depuis quelques années, l'utilisation de la silice a été rendue possible et la recherche de fonctions interactives avec cette charge s'est développée. On peut citer notamment à ce titre le document de brevet FR-A-2 740 778, qui divulgue par exemple des fonctions comprenant un groupe silanol. On peut également citer le document US-A-5 066 721, qui divulgue des  
25 fonctions alkoxyasilane ou aryloxyasilane, ou encore le document US-A-3 244 664.

La plupart de ces solutions, tant pour le noir que pour la silice, conduit réellement à une limitation de l'hystérèse et à un gain en renforcement des compositions correspondantes. Malheureusement, il est tout aussi général que ces améliorations conduisent à une plus grande difficulté de mise en oeuvre de ces compositions.

On a donc recherché d'autres moyens de diminution de l'hystérèse qui n'affectent pas la mise en oeuvre des mélanges.

En particulier, l'utilisation de polymères à faible potentiel hystérétique, en particulier le polyisoprène, est apparue prometteuse. Cependant, l'utilisation directe de ce type de polymère n'offre pas toujours un compromis module dynamique / hystérèse satisfaisant.

Pour pallier cet inconvénient, on a cherché à utiliser des copolymères à blocs comprenant un bloc polyisoprène.

Les copolymères à blocs sont généralement constitués de matériaux à phases ségréguées. On peut par exemple citer les copolymères diblocs polyisoprène - polystyrène, dont la synthèse est largement décrite dans la littérature. Ces copolymères diblocs sont connus pour présenter des propriétés intéressantes de résistance aux impacts.

Les copolymères à blocs comprenant des blocs polyisoprène et polybutadiène (IR et BR en abrégé, respectivement) sont également décrits dans la littérature.

Certaines réactions de post-polymérisation transforment ces élastomères en matériaux thermoplastiques. Par exemple, lors de l'hydrogénation d'un copolymère tribloc BR-IR-BR, la fraction butadiénique forme un polyéthylène cristallin, alors que la fraction isoprénique conduit à un matériau caoutchoutique de type éthylène/ butylène.

L'hydrochloration de ces matériaux peut également leur conférer un caractère cristallin.

Des copolymères diblocs IR-SBR (polyisoprène - copolymère de styrène et de butadiène) ont été décrits dans le document de brevet européen EP-A-438 967, en relation avec une charge renforçante constituée spécifiquement de noir de carbone. La masse moléculaire du bloc IR est préférentiellement comprise entre 70 000 et 150 000 g/mol, et celle du bloc SBR est de préférence comprise entre 220 000 et 240 000 g/mol. De plus, le rapport de la masse moléculaire du bloc IR sur celle du bloc SBR doit être supérieur à 33 % et peut aller jusqu'à 300 %.

Les compositions de caoutchouc décrites dans ce document peuvent présenter une structure variable, laquelle est de type lamellaire lorsque ledit rapport est voisin de 33 %, et de type à sphères lorsque ledit rapport est voisin de 300 %.

Cependant, pour toutes ces valeurs dudit rapport allant de 33 % à 300 %, il est à noter que la masse moléculaire relativement élevée du bloc IR conduit toujours à une ségrégation



marquée des phases correspondant respectivement aux blocs IR et SBR, en raison des taux élevés d'enchaînements 1, 4 pour le bloc IR.

Les copolymères à blocs IR-BR ont aussi été envisagés en tant qu'agents compatibilisants des coupages de polyisoprène et de polybutadiène.

On peut citer à ce titre l'article de D. J. Zanzig, F. L. Magnus, W. L. Hsu, A. F. Halasa, M. E. Testa, Rubber Chemistry and Technology vol. 66, pp. 538-549 (1993), qui mentionne l'utilisation de copolymères à blocs IR-BR avec 80 % ou 50 % d'IR. A ces taux relatifs, la masse moléculaire du bloc IR est toujours égale ou supérieure à 200 000 g/mole, et il en résulte que les blocs de ces copolymères forment également des phases ségréguées.

On peut également citer à ce titre l'article de R. E. Cohen, A. R. Ramos, Macromolecules Vol. 12, n°1, 131-134 (1979). Dans cet article, les copolymères diblocs utilisés présentent des blocs IR de masse moléculaire égale à 104 000 g/mol, ou égale à 133 000 g/mol. La masse relativement élevée des blocs IR et des blocs BR conduit également à une forte ségrégation des phases relatives à ces deux blocs.

La demanderesse vient de découvrir de façon surprenante qu'un copolymère à  $n$  blocs ( $n = 2$  ou  $3$ ) destiné à former une matrice élastomère d'une composition de caoutchouc réticulable au soufre et d'hystérèse réduite, chacun desdits blocs comprenant un élastomère diénique « essentiellement insaturé » (i.e. dont le taux molaire d'unités issues de diènes conjugués est supérieur à 15 %), et l'un ou chacun desdits blocs formant extrémité de chaîne dudit copolymère étant constitué d'un polyisoprène, respectivement pour  $n = 2$  ou  $n = 3$ ,

qui est tel que

- la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_{n1}$  dudit ou de chaque bloc polyisoprène d'extrémité est sensiblement comprise entre 2 500 et 20 000 g/mol, et en ce que

- la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_{n2}$  du bloc dudit copolymère qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité est sensiblement comprise entre 80 000 g/mol et 350 000 g/mol,

permet d'optimiser d'une manière significative les résultats de réduction d'hystérèse et d'aptitude à la mise en oeuvre pour ladite composition de caoutchouc.

A titre d'élastomère diénique « essentiellement insaturé » susceptible d'être mis en oeuvre pour obtenir ledit bloc autre que le bloc IR, lui-même répondant à cette définition, on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant 4 à 12 atomes de carbone, ou tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment, le 1, 3-butadiène, les 2, 3-di (alcoyle en C1 à C5) 1, 3-butadiène tels que par exemple le 2, 3 diméthyl-1, 3-butadiène, le 2, 3-diéthyl-1, 3-butadiène, le 2-méthyl 3-éthyl 1, 3-butadiène, le 2-méthyl 3-isopropyl 1, 3-butadiène, le phényl 1, 3-butadiène, le 1, 3-pentadiène, le 2, 4-hexadiène.

A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment le styrène, l'ortho-, para-, ou meta-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyl toluène", le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, le vinylmésitylène.

En particulier, en prenant comme référence les hystérèses relatives à des élastomères diéniques « essentiellement insaturés », tels que des élastomères « témoin » BR ou SBR, un tel copolymère à blocs selon l'invention est caractérisé par une hystérèse qui est plus réduite que celle qui est relative aux coupages correspondants de polyisoprène, par exemple d'IR et de BR, ou d'IR et de SBR.

On notera que cette masse réduite dudit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité permet de ne pas abaisser trop significativement le module du copolymère à blocs obtenu.

D'autre part, on notera que l'invention peut permettre d'obtenir des phases non ségréguées pour le ou chaque bloc d'extrémité IR et l'autre bloc. En d'autres termes, on notera que la ségrégation des phases n'est pas une condition nécessaire à l'obtention des avantages précités de l'invention qui sont procurés par le ou chaque bloc d'extrémité IR.

De préférence, le rapport desdites masses moléculaires  $M_{n1} / M_{n2}$  est sensiblement compris entre 5 et 20 %.

Egalement à titre préférentiel, ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité comprend une fonction interactive avec une charge renforçante.

On notera que la réduction d'hystérèse est encore accrue dans ce cas, et qu'elle s'accompagne d'une amélioration de l'aptitude à la mise en oeuvre, par rapport à des  
5 élastomères fonctionnalisés classiques.

Ladite fonction peut être interactive avec de la silice, et elle peut par exemple comprendre un groupe silanol ou un groupe mono, di ou tri-alkoxysilane.

Ladite fonction peut également être interactive avec du noir de carbone, et elle peut par  
10 exemple comprendre une liaison C-Sn.

Dans ce cas, cette fonction peut être obtenue comme connu en soi par réaction avec un agent de fonctionnalisation de type organohalogénoétain pouvant répondre la formule générale  $R_3SnCl$ , ou avec un agent de couplage de type organodihalogénoétain pouvant répondre à la formule générale  $R_2SnCl_2$ , ou avec un agent d'étoilage de type organotrihalogénoétain pouvant  
15 répondre à la formule générale  $R_3SnCl$ , ou de type tétrahalogénoétain pouvant répondre à la formule  $SnCl_4$  (où R est un radical alkyle, cycloalkyle ou aryle).

Ladite fonction interactive avec du noir de carbone peut également comprendre un groupe amine.

A titre préférentiel, ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène  
20 d'extrémité peut être un polybutadiène, un copolymère du styrène et du butadiène, un copolymère du styrène et de l'isoprène ou un terpolymère de styrène/ butadiène/ isoprène.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ledit ou chaque bloc polyisoprène  
25 d'extrémité présente un taux d'enchaînements vinyliques 3,4 et 1,2 qui est sensiblement compris entre 1 et 20 %.

Par ailleurs, le taux d'enchaînements 1,2 dans ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité, lorsqu'il s'agit d'un bloc polybutadiène, est sensiblement compris entre 10 % et 60 %.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les taux respectifs d'enchaînements 1,2 et d'enchaînements styréniqes dans ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité, lorsqu'il s'agit d'un bloc copolymère de styrène et de butadiène, sont sensiblement compris entre 10 % et 70 %, et entre 5 % et 50 %.

5

Une composition de caoutchouc réticulable au soufre selon l'invention, qui est adaptée pour présenter une aptitude à la mise en oeuvre améliorée à l'état non vulcanisé et une hystérèse réduite à l'état vulcanisé, est telle que sa matrice élastomère comprend un copolymère à blocs selon l'invention tel que défini ci-dessus.

10

Selon une autre caractéristique de l'invention, cette composition peut comprendre une charge renforçante, ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité étant fonctionnalisé, couplé ou étoilé pour la liaison avec ladite charge renforçante.

15

Ladite charge renforçante comprend par exemple une charge blanche renforçante à titre majoritaire (c'est-à-dire selon une fraction massique supérieure à 50 %).

20

Dans la présente demande, on entend par "charge blanche renforçante" une charge "blanche" (i.e., inorganique, en particulier minérale), parfois aussi appelée charge "claire", capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un système de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes capable de remplacer dans sa fonction de renforcement une charge conventionnelle de noir de carbone de grade pneumatique.

25

Préférentiellement, la charge blanche renforçante est, en totalité ou tout du moins majoritairement, de la silice ( $\text{SiO}_2$ ). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , même si les silices précipitées hautement dispersibles sont préférées.

Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue, selon la méthode de Brunauer-Emmet-Teller décrite dans "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme AFNOR-NFT-

45007 (novembre 1987); la surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la même norme AFNOR-NFT-45007 de novembre 1987.

Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude très importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice élastomérique, observable de manière connue par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme  
5 exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer la silice Perkasil KS 430 de la société Akzo, la silice BV 3380 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par  
10 exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans le document de brevet EP-A-0 735 088.

L'état physique sous lequel se présente la charge blanche renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge blanche renforçante des mélanges de différentes  
15 charges blanches renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

On notera que la charge renforçante d'une composition de caoutchouc selon l'invention peut contenir en coupage (mélange), en plus de la ou des charges blanches renforçantes précitées, du noir de carbone à titre minoritaire (c'est-à-dire selon une fraction  
20 massique inférieure à 50 %). Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, conventionnellement utilisés dans les pneumatiques et particulièrement dans les bandes de roulement des pneumatiques. A titre d'exemples non limitatifs de tels noirs, on peut citer les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375.

25 Par exemple, les coupages noir/ silice ou les noirs partiellement ou intégralement recouverts de silice conviennent pour constituer la charge renforçante. Conviennent également à titre de charge blanche renforçante les noirs de carbone modifiés par de la silice tels que, à titre non limitatif, les charges qui sont commercialisées par la société CABOT sous la dénomination « CRX 2000 », et qui sont décrites dans le document de brevet  
30 international WO-A-96/37547.

Selon un autre exemple de réalisation de la composition de l'invention, ladite charge renforçante comprend, à titre majoritaire, du noir de carbone.

5 A titre de noir de carbone, conviennent tous les noirs précités qui sont commercialement disponibles ou conventionnellement utilisés dans les pneumatiques et particulièrement dans les bandes de roulement, ainsi que les coupages noir/silice, les noirs de carbone partiellement ou intégralement recouverts de silice, ou lesdits noirs de carbone modifiés par de la silice.

10 La composition de caoutchouc selon l'invention comprend en outre de manière classique, lorsque la charge renforçante est une charge blanche renforçante, un agent de liaison charge blanche / matrice élastomère (encore appelé agent de couplage), qui a pour fonction d'assurer une liaison (ou couplage) suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre ladite charge blanche et la matrice, tout en facilitant la dispersion de cette charge blanche au sein de  
15 ladite matrice.

Un tel agent de liaison, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée « Y-T-X », dans laquelle:

- Y représente un groupe fonctionnel (fonction « Y ») qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge blanche, une telle liaison pouvant être établie,  
20 par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice);

- X représente un groupe fonctionnel (« fonction X ») qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre;

25 - T représente un groupe hydrocarboné permettant de relier Y et X.

Ces agents de liaison ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de la charge considérée lesquels, de manière connue, peuvent comporter la fonction Y interactive avec la charge, mais sont dépourvus de la fonction X interactive avec l'élastomère.

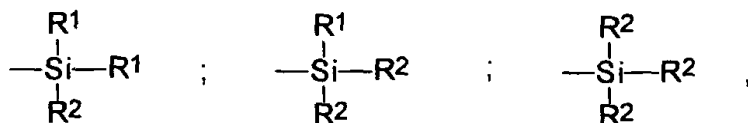
De tels agents de liaison, d'efficacité variable, ont été décrits dans un très grand nombre de documents et sont bien connus de l'homme du métier. On peut utiliser en fait tout agent de liaison connu pour ou susceptible d'assurer efficacement, dans les compositions de caoutchouc diénique utilisables pour la fabrication de pneumatiques, la liaison entre silice et élastomère diénique, tels que par exemple des organosilanes, notamment des alcoxysilanes polysulfurés ou des mercaptosilanes, ou des polyorganosiloxanes porteurs des fonctions X et Y précitées.

On utilise en particulier des alcoxysilanes polysulfurés, tels que décrits par exemple dans les documents de brevet US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581, US-A-4 002 594 ou, plus récemment, US-A-5 580 919, US-A-5 583 245, US-A-5 663 396, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172, US-A-5 696 197, qui décrivent en détail de tels composés connus.

Convienent en particulier pour la composition de l'invention, sans que la définition ci-après soit limitative, des alcoxysilanes polysulfurés dits « symétriques » répondant à la formule générale (I) suivante:

(I)  $Z - A - S_n - A - Z$ , dans laquelle:

- n est un entier de 2 à 8;
- A est un radical hydrocarboné divalent;
- Z répond à l'une des formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux  $R^1$ , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_{18}$  ou aryle en  $C_6-C_{18}$ ,

- les radicaux  $R^2$ , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en  $C_1-C_{18}$  ou cycloalkoxy en  $C_5-C_{18}$ .

Dans la formule (I) ci-dessus, le nombre n est de préférence un nombre entier de 3 à 5.

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "n" est un nombre fractionnaire, de préférence compris entre 3 et 5, plus préférentiellement proche de 4.

5 Le radical A, substitué ou non substitué, est de préférence un radical hydrocarboné divalent, saturé ou non saturé, comportant de 1 à 18 atomes de carbone. Conviennent notamment des groupements alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou des groupements arylène en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, plus particulièrement des alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, notamment en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier le propylène.

Les radicaux R<sup>1</sup> sont préférentiellement des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cyclohexyle ou  
10 phényle, notamment des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle.

Les radicaux R<sup>2</sup> sont préférentiellement des groupes alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou cycloalkoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, plus particulièrement le méthoxy et/ou l'éthoxy.

De tels alkoxysilanes polysulfurés dits "symétriques", ainsi que certains de leurs  
15 procédés d'obtention sont par exemple décrits dans les brevets récents US-A- 5 684 171 et US-A- 5 684 172 donnant une liste détaillée de ces composés connus, pour n variant de 2 à 8.

Préférentiellement, l'alkoxysilane polysulfuré mis en oeuvre dans l'invention est un polysulfure, en particulier un tétrasulfure, de bis(alkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylpropyle), plus  
20 préférentiellement de bis(trialkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylpropyle), notamment de bis(3-triéthoxysilylpropyle) ou de bis(3-triméthoxysilylpropyle).

A titre d'exemple particulièrement préférentiel, on utilise le tétrasulfure de bis(triéthoxysilylpropyle) ou TESPT, de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ , commercialisé  
25 par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si69 (ou X50S lorsqu'il est supporté à 50% en poids sur du noir de carbone), ou encore par la société Witco sous la dénomination Silquest A1289 (dans les deux cas mélange commercial de polysulfures avec une valeur moyenne pour n qui est proche de 4).



L'homme du métier saura ajuster la teneur en agent de couplage dans les compositions de l'invention en fonction de l'application visée, de la matrice élastomère utilisée et de la quantité de charge blanche renforçante utilisée.

Dans les compositions de caoutchoucs conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage peut être comprise dans un domaine de 0,5 à 15 % par rapport à la masse de charge blanche renforçante.

Bien entendu, l'agent de couplage pourrait être préalablement greffé (via la fonction "X") sur l'élastomère diénique de la composition de l'invention, l'élastomère ainsi fonctionnalisé ou "précouplé" comportant alors la fonction "Y" libre pour la charge blanche renforçante. Il pourrait également être préalablement greffé (via la fonction "Y") sur la charge blanche renforçante, la charge ainsi "précouplée" pouvant ensuite être liée à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de la fonction libre "X".

On préfère toutefois, notamment pour des raisons de meilleure mise en oeuvre des compositions à l'état non vulcanisé, utiliser l'agent de couplage, soit greffé sur la charge blanche renforçante, soit à l'état libre (i.e., non greffé).

Les compositions conformes à l'invention contiennent, outre ladite matrice élastomère, ladite charge renforçante et un ou des agents de liaison charge blanche renforçante/ élastomère, tout ou partie des autres constituants et additifs habituellement utilisés dans les mélanges de caoutchouc, comme des plastifiants, pigments, antioxydants, cires anti-ozonantes, un système de vulcanisation à base soit de soufre et/ou peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des huiles d'extension, un ou des agents de recouvrement de la charge blanche renforçante, tels que des alcoxysilanes, polyols, amines, etc...

Une bande de roulement pour pneumatique selon l'invention, qui est utilisable pour réduire la résistance au roulement d'un pneumatique l'incorporant, est telle qu'elle comprend une composition de caoutchouc telle que définie ci-dessus.

Un pneumatique selon l'invention est tel qu'il comporte une telle bande de roulement.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif, en comparaison d'un dernier exemple illustrant un état antérieur de la technique.

5

Dans les exemples, les propriétés des compositions de l'invention sont évaluées comme suit:

- viscosité Mooney ML (1+4) à 100° C: mesurée selon la norme ASTM:D-1646, en  
10 abrégé ML ci-après;
- modules d'allongement à 300 % (MA 300), à 100 % (MA 100) et à 10 % (MA 10):  
mesures effectuées selon la norme ISO 37;
- indices de cassage Scott: mesurés à 20° C;
- force de rupture (FR): mesurée en MPa;
- 15 - allongement à la rupture (AR) en %;
- pertes hystérétiques (PH): mesurées par rebond à 60° C en %, la déformation pour les  
pertes mesurées étant de 40%;
- dureté SHORE A: mesures effectuées selon la norme DIN 53505;
- propriétés dynamiques en cisaillement ( $E'$  et  $\delta E'$ ,  $G^*$  et  $\delta G^*$ ):  
20 mesures en fonction de la déformation, effectuées à 10 Hertz avec une déformation  
crête-crête allant de 0,15 % à 50 % pour  $E'$ , et allant de 0,45 % à 50 % pour  $G^*$ .

La non-linéarité exprimée est la différence de module de cisaillement entre 0,15 % et 50 % de déformation, en MPa.

L'hystérèse est exprimée par la mesure de  $\tan \delta$ , à 7 % de déformation et à 23 %  
25 selon la norme ASTM D2231-71 (réapprouvée en 1977);

- spécificité des descripteurs en non-chargé:

pour l'exemple 3 ci-après, concernant les matériaux non chargés, le descripteur de l'hystérèse est la valeur de  $\tan \delta$  qui est mesurée en compression sinusoïdale à 10 Hz et à des températures de 0° C, 20° C et 50° C.

**EXEMPLE 1:****Copolymère A non fonctionnalisé à trois blocs IR-BR-IR selon l'invention et Compositions de caoutchouc selon l'invention comprenant ce copolymère A.****1) Préparation du copolymère A à trois blocs selon l'invention et de deux homopolymères "témoin":****1. 1) Préparation du copolymère A selon l'invention:**

Dans un réacteur de 10 litres contenant 5 000 g de toluène désaéré, on ajoute 500 g de butadiène ainsi que 0,01 mol de 1,1'-4,4'-tétraphényldilithiobutane, initiateur difonctionnel connu de l'homme de l'art. La polymérisation est conduite à 70° C, et le taux de monomère converti est de 100 % au bout d'une heure. Ce taux est déterminé par pesée d'un extrait séché à 110° C, sous la pression réduite de 300 mm Hg.

La masse moléculaire du polybutadiène dilithié qui est obtenu, laquelle est déterminée par osmométrie sur un prélèvement stoppé à l'aide de deux équivalents lithium de méthanol, est de 95 000 g/mol.

La technique d'osmométrie est mise en oeuvre dans ces exemples au moyen d'un osmomètre qui est commercialisé sous la dénomination « Gonotec » et dont le modèle est « Osmomat 020 ».

La viscosité inhérente de ce prélèvement est de 1.42 dl/g, et le pourcentage de motifs vinyliques, déterminé par la technique de proche infra-rouge, est de 16 %.

On ajoute à ce polybutadiène dilithié 50 g d'isoprène (isoprène purifié par distillation, passage sur alumine basique, puis entraînement azéotropique de l'eau par barbotage à l'azote).

Le taux d'isoprène converti, après 80 min. à une température de 40° C, est de 100 %.

On obtient ainsi un copolymère à trois blocs IR-BR-IR, que l'on soumet à un traitement anti-oxydant par addition de 0,4 partie pour cent parties d'élastomère (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol. On récupère ce copolymère par l'opération classique de stripping à la vapeur d'eau, puis on le sèche sur un outil à cylindres à 100° C et pendant 20 min.

La viscosité inhérente de ce copolymère A est de 1,50 dl/g, et le pourcentage de motifs vinyliques de la partie isoprénique, déterminé par la technique de RMN du proton, est de 8 %.

Compte tenu de cette masse moléculaire, déterminée par osmométrie, et de ce dosage RMN, on en déduit que la masse moléculaire de chaque bloc IR est de 10 000 g/mol, ce qui est en accord avec les quantités d'isoprène injecté et d'initiateur actif.

### **1. 2) Préparation d'un homopolymère témoin B constitué de polybutadiène:**

Ce polybutadiène B est préparé dans des conditions identiques à celles décrites pour la préparation du polybutadiène du paragraphe 1. 1), à ceci près que l'initiateur utilisé pour ce polybutadiène B n'est pas dilithié.

Cet initiateur est le n-butyl lithium (n-BuLi dans la suite de la présente description), et on l'introduit dans le milieu réactionnel à hauteur de 0,01 mol. On soumet le polybutadiène obtenu à l'issue de la réaction de polymérisation à un traitement anti-oxydant, par addition de 0,4 pce de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol.

La masse moléculaire du polybutadiène B ainsi obtenu, laquelle est déterminée par osmométrie, est de 120 000 g/mol.

La viscosité inhérente de ce polybutadiène B est de 1,38 dl/g, et le pourcentage de motifs vinyliques de la partie isoprénique, déterminé par la technique de proche infra-rouge, est de 16 %.

### **1. 3) Préparation d'un homopolymère témoin C constitué de polyisoprène:**

Ce polyisoprène C est préparé dans des conditions identiques à celles décrites au paragraphe 1. 2) pour la synthèse du polybutadiène B, le butadiène étant remplacé par l'isoprène.

On soumet le polyisoprène obtenu à l'issue de la réaction de polymérisation à un traitement anti-oxydant, par addition de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol.

On récupère ce polyisoprène par stripping à la vapeur d'eau, puis on le sèche sur un outil à cylindres à une température de 100° C et pendant 20 min.

La masse moléculaire du polyisoprène C ainsi obtenu, laquelle est déterminée par osmométrie, est de 110 000 g/mol.

La viscosité inhérente de ce polyisoprène C est de 1,29 dl/g, et le pourcentage d'enchaînements 3,4 de la partie isoprénique est de 8 %.

5

**2) Compositions de caoutchouc selon l'invention comprenant chacune le copolymère A, en comparaison de compositions "témoin" à base desdits homopolymères témoin B et C:**

10

**2. 1) Compositions de caoutchouc dépourvues de charge renforçante:**

On a ici testé:

une composition A selon l'invention à base du copolymère A à blocs selon l'invention,

une composition B "témoin" à base dudit polybutadiène B, et

15

une composition C "témoin" à base d'un coupage dudit polybutadiène B et dudit polyisoprène C, le taux de polyisoprène dans le coupage étant équivalent au taux de polyisoprène dans ledit copolymère A.

On a utilisé la formulation suivante (en pce) pour chacune de ces trois compositions A, B et C:

20

matrice élastomère	100
ZnO	2,5
acide stéarique	1,5
soufre	1,2
sulfénamide (1)	1,2

25

où (1) représente la N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide.

30

Chaque composition est préparée dans un mélangeur interne, par travail thermomécanique en une étape qui dure 5 min., pour une vitesse de palettes de 40 tr/min., jusqu'à atteindre une même température de tombée égale à 90° C, tandis que l'incorporation du

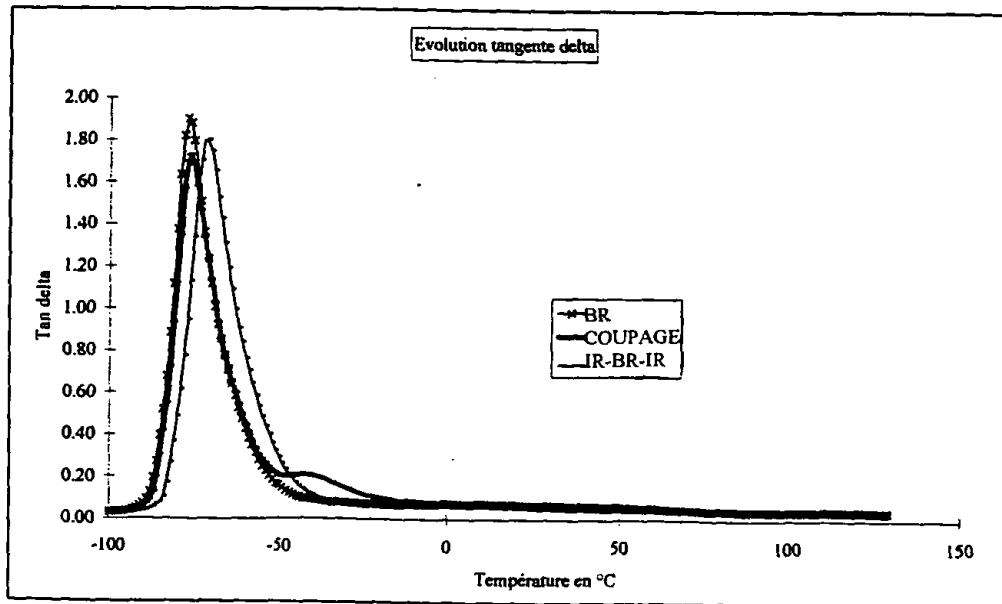
système vulcanisant est effectuée sur "homo-finiisseur" à 30° C. La vulcanisation est effectuée à 150° C pendant 75 min.

Les résultats sont consignés dans le tableau 1 et sur la Fig. 1 ci-après:

TABLEAU 1:

Compositions	Composition A	Composition B	Composition C
tan delta:			
à 0° C	0,0562	0,075	0,0768
à 20° C	0,0517	0,067	0,0718
à 50° C	0,0409	0,0584	0,0604

Fig. 1:



On peut déduire de ces résultats que, dans le domaine concerné par les mesures de résistance au roulement de pneumatiques, c'est-à-dire pour des températures de tan delta allant de 0° C à 50° C, le niveau de dissipation obtenu avec la composition A selon l'invention, à base

du copolymère A à trois blocs IR-BR-IR, est toujours inférieur à celui obtenu avec les compositions B ou C, respectivement à base du polybutadiène B et du coupage du polybutadiène B et du polyisoprène C.

Comme cela apparaît à la Fig. 1, on notera que le copolymère A de ladite composition A présente des phases non ségréguées pour les trois blocs qu'il comporte, alors que le coupage des homopolymères B et C conduit à des phases ségréguées (la présence d'un second massif sur le graphe de dissipation relatif au coupage permet de conclure à la ségrégation de phases).

## 2. 2) Compositions de caoutchouc pour bandes de roulement de pneumatique comprenant une charge renforçante:

On a ici testé trois compositions A', B' et C', qui se différencient desdites compositions A, B et C du paragraphe 2. 1) en ce qu'elles comprennent chacune une charge renforçante qui est constituée de noir de carbone N375. Plus précisément, chaque composition A', B', C' testée comprend une quantité de charge renforçante qui est,

- soit égale à 40 pce (les compositions correspondantes sont identifiées ci-après par les références A'<sub>1</sub>, B'<sub>1</sub> et C'<sub>1</sub>),

- soit égale à 60 pce (les compositions correspondantes sont identifiées ci-après par les références A'<sub>2</sub>, B'<sub>2</sub> et C'<sub>2</sub>).

On a par conséquent utilisé la formulation suivante (en pce) pour chacune de ces trois compositions A', B' et C':

matrice élastomère	100
N375	40 ou 60
ZnO	2,5
acide stéarique	1,5
soufre	1,2
sulfénamide (1)	1,2

où (1) représente la N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide.

Chaque composition est préparée dans un mélangeur intime, par travail thermomécanique en une étape qui dure 5 min., pour une vitesse de palettes de 40 tr/min., jusqu'à

atteindre une même température de tombée égale à 160° C, tandis que l'incorporation du système vulcanisant est effectuée sur "homo-finiisseur" à 30° C. La vulcanisation est effectuée à 150° C pendant 30 min.

Les résultats sont consignés dans le tableau 2 suivant:

5

TABLEAU 2:

Compositions	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
E' à 0,2 % (MPa)	11,56	11,77	11,71	18,51	17,67	17,6
E' à 7 % (MPa)	6,83	6,44	6,3	10,14	9,65	8,99
delta E' (MPa)	4,73	5,33	5,41	8,37	8,02	8,61
tan delta max.	0,177	0,214	0,209	0,22	0,255	0,258
Propriétés dynamiques en fonction de la température						
tan delta						
à 0° C	0,156	0,173	0,182	0,169	0,179	0,182
à 20° C	0,153	0,170	0,175	0,172	0,186	0,188
à 50° C	0,144	0,163	0,165	0,169	0,185	0,188

Concernant les propriétés à l'état vulcanisé, on notera que pour ces compositions chargées au noir de carbone et indépendamment du taux de charge, les propriétés hystérétiques à faibles déformations des compositions A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> selon l'invention, à base du copolymère A à trois blocs IR-BR-IR, sont fortement améliorées par rapport à celles des autres compositions qui sont à base du polybutadiène B ou du coupage du polybutadiène B et du polyisoprène C.

On en déduit que la résistance au roulement de pneumatiques dont la bande de roulement comprend lesdites compositions A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> selon l'invention est améliorée par rapport à celle de pneumatiques dont les bandes de roulement comprennent respectivement ces compositions « témoin ».



**EXEMPLE 2:****Copolymères fonctionnalisés à deux blocs SBR-IR selon l'invention et  
Compositions de caoutchouc selon l'invention comprenant ces copolymères.**

5           **1) Préparation d'un copolymère fonctionnalisé D à deux blocs SBR-IR selon  
l'invention et d'un copolymère SBR "témoin" fonctionnalisé E, ces copolymères  
présentant un ML de 90:**

**1. 1) Préparation du copolymère D à blocs selon l'invention:**

**1. 1. 1) Préparation d'un polyisoprène vivant:**

10           Le polyisoprène est préparé en continu dans un réacteur de 14 l de capacité, qui est  
muni d'un agitateur de type turbine.

          On introduit en continu dans ce réacteur, d'une part, du cyclohexane et de l'isoprène  
selon les rapports massiques respectifs de 100 / 14,5 et, d'autre part, une solution de 10 000  
15   μmol de sec-butyllithium actif (s-BuLi) pour 100 g d'isoprène.

          On ajuste les débits des différentes solutions, de telle sorte que le temps de séjour  
moyen soit de 40 min. La température du réacteur est maintenue à 60° C. En sortie du  
réacteur, la conversion en monomères est de 100 %.

20           Le taux de butyllithium résiduel est déterminé sur un prélèvement, par l'intermédiaire  
d'un adduit qui est obtenu au moyen de la benzophénone et que l'on dose par la technique de  
chromatographie en phase liquide. Ce taux de BuLi résiduel est ainsi estimé à 5 %.

          La masse moléculaire en nombre du polyisoprène vivant ainsi obtenu, laquelle est  
déterminée par tonométrie sur un prélèvement stoppé par un équivalent lithium de méthanol,  
est de 9 800 g/mol. Cette technique de tonométrie est mise en oeuvre au moyen d'un  
25   osmomètre commercialisé sous la dénomination « Gonotec » et de modèle « Osmomat 090 ».

          La température de transition vitreuse Tg de ce polyisoprène est de -64° C, et le taux  
d'enchaînements 3,4 est de 8 %.

30           Ce polyisoprène lithié est stocké sous azote à une température de 10° C. Aucune  
évolution du titre n'est observée, pendant un stockage de plusieurs semaines sous pression  
d'azote à cette température.

**1. 1. 2) Copolymérisation du butadiène et du styrène initiée par ce polyisoprène vivant:**

On introduit dans le réacteur précité de 14 l du cyclohexane, du butadiène et du styrène, selon des débits massiques respectifs de 100 / 12,2 / 2,3. On ajoute également dans ce réacteur 80 parties par million (en poids) de tétraméthyléthylènediamine.

On injecte 200  $\mu\text{mol}$  de n-BuLi en entrée de ligne afin de neutraliser les impuretés protiques qui sont apportées par les différents constituants présents dans l'entrée de ligne.

A l'entrée du réacteur, on injecte 610  $\mu\text{mol}$  pour 100 g de monomères de la solution du polyisoprène vivant décrite au paragraphe 1. 1. 1).

On ajuste les différents débits de telle sorte que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 40 min. La température est maintenue à 90° C.

Le taux de conversion, qui est mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie de réacteur, est de 90 %, et la viscosité inhérente, laquelle est mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 2,01 dl/g.

Dans un mélangeur dynamique muni d'un agitateur réglé à une vitesse de 2 500 tr/min et contenant le copolymère à blocs SBR-IR obtenu, on ajoute ensuite 300  $\mu\text{mol}$  / 100 g de monomères d'un agent de fonctionnalisation constitué de dibutyldichloroétain.

Après 4 min. de cette réaction de couplage, on soumet le copolymère ainsi fonctionnalisé à un traitement anti-oxydant, à l'aide de 0,8 pce de 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et de 0.2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

On sépare le copolymère ainsi traité de sa solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis on le sèche sur un outil à cylindres à 100° C pendant 20 min, pour obtenir le copolymère fonctionnalisé D à blocs SBR-IR selon l'invention.

La viscosité inhérente de ce copolymère D est de 2,49 dl/g, et sa viscosité ML est de 88.

Le bloc SBR de ce copolymère D contient 16 % de styrène (en masse) et, pour sa partie butadiénique, 24% de motifs vinyliques.

### 1. 2) Préparation du copolymère E "témoin":

Cet SBR E fonctionnalisé est préparé par copolymérisation du styrène et du butadiène qui est initiée au moyen de n-BuLi, en mettant en oeuvre la méthode décrite au paragraphe précédent 1. 1. 2), à ceci près que les 610  $\mu\text{mol}$  / 100 g de monomères de polyisoprène vivant sont remplacées par 630  $\mu\text{mol}$  / 100 g de monomères de n-BuLi actif, pour l'initiation de cette copolymérisation.

Le taux de conversion à la sortie du réacteur est de 98 %, et la viscosité inhérente du SBR obtenu, avant ajout du dibutyldichloroétain, est de 1,82 dl/g.

Le SBR, après couplage au dibutyldichloroétain, est soumis au traitement anti-oxydant précité et auxdites opérations de stripping et de séchage.

La viscosité inhérente du copolymère E ainsi obtenu est de 2,34 dl/g, et sa viscosité ML est de 90.

La microstructure de ce copolymère E est identique à celle susmentionnée pour le bloc SBR dudit copolymère D.

### 2) Préparation d'un copolymère fonctionnalisé F à deux blocs SBR-IR selon l'invention et d'un copolymère SBR "témoin" fonctionnalisé G, ces copolymères présentant un ML de 70:

#### 2. 1) Préparation du copolymère F à blocs selon l'invention:

Ce copolymère fonctionnalisé F est préparé en mettant en oeuvre la méthode décrite au paragraphe 1. 1. 2) pour ledit copolymère D, à ceci près que:

- la quantité ajoutée de polyisoprène vivant pour initier la copolymérisation est ici de 700  $\mu\text{mol}$  / 100 g de monomères, à la place des 610  $\mu\text{mol}$  dudit paragraphe 1. 1. 2), et que
- la quantité ajoutée de dibutyldichloroétain est de 350  $\mu\text{mol}$  / 100 g de monomères.

Le taux de conversion à la sortie du réacteur est de 99 %, et la viscosité inhérente du copolymère à blocs SBR-IR obtenu, avant ajout du dibutyldichloroétain, est de 1,74 dl/g.

Après couplage au dibutyldichloroétain, le copolymère obtenu est soumis au traitement anti-oxydant précité et auxdites opérations de stripping et de séchage.

La viscosité inhérente du copolymère F ainsi obtenu est de 2,16 dl/g, et sa viscosité ML est de 70.

- 5 La microstructure de ce copolymère F est identique à celle susmentionnée pour le bloc SBR dudit copolymère D.

## **2. 2) Préparation du copolymère G "témoin" SBR:**

- 10 Cet SBR G fonctionnalisé est préparé par copolymérisation du styrène et du butadiène initiée au moyen de n-BuLi, en mettant en oeuvre la méthode décrite au paragraphe 1. 1. 2), à ceci près que les 610  $\mu\text{mol}$  / 100 g de monomères de polyisoprène vivant sont remplacées par 720  $\mu\text{mol}$  / 100 g de monomères de n-BuLi actif, pour l'initiation de cette copolymérisation.

- 15 Le taux de conversion à la sortie du réacteur est de 97 %, et la viscosité inhérente du SBR obtenu, avant ajout du dibutyldichloroétain, est de 1,71 dl/g.

Le SBR, après couplage au dibutyldichloroétain, est soumis au traitement anti-oxydant précité et auxdites opérations de stripping et de séchage.

La viscosité inhérente du copolymère G ainsi obtenu est de 2,12 dl/g, et sa viscosité ML est de 70.

- 20 La microstructure de ce copolymère G est identique à celle susmentionnée pour le bloc SBR dudit copolymère D.

**3) Compositions de caoutchouc selon l'invention pour bandes de roulement de pneumatique comprenant chacune un copolymère D ou F fonctionnalisé à deux blocs SBR-IR selon l'invention, en comparaison de compositions "témoin":**

**3. 1) Compositions avec une charge renforçante à base de noir de carbone:**

**3. 1. 1) Première série de compositions:**

On a testé ici deux compositions de caoutchouc qui comprennent chacune 50 pce de noir de carbone N220:

- une composition D<sub>1</sub> selon l'invention à base dudit copolymère fonctionnalisé D selon l'invention, à blocs SBR-IR et de ML 90, et

- une composition « témoin » E<sub>1</sub> à base dudit copolymère SBR « témoin » E, également fonctionnalisé et de ML 90.

La formulation de chaque composition D<sub>1</sub>, E<sub>1</sub> est la suivante (en pce):

élastomère	100
N220	50
ZnO	3
acide stéarique	2,5
antioxydant (1)	1,5
soufre	1,5
sulfénamide (2)	0,8

où (1) est la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylène diamine, et

(2) est la N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide.

Chaque composition D<sub>1</sub>, E<sub>1</sub> est préparée dans un mélangeur interne par un travail thermomécanique en une étape qui dure 5 min. pour une vitesse de palettes de 40 tr/min.,

jusqu'à atteindre une même température de tombée de 170° C, tandis que l'incorporation du système de vulcanisation est effectuée sur un outil à cylindres à 30° C.

La vulcanisation est effectuée à 150° C pendant 40 min.

Les résultats sont consignés dans le tableau 3 suivant:

5

**TABLEAU 3:**

Composition	Composition D <sub>1</sub>	Composition E <sub>1</sub>
ML gomme	88	90
Propriétés à l'état non vulcanisé:		
ML	123	135
Propriétés à l'état vulcanisé:		
MA 10 %	5,35	5,35
MA 100 %	1,80	1,75
MA 300 %	2,15	2,05
Shore	63	62
Rupture Scott (MPa)	23,01	21,41
Allongement rupture (%)	536	538
Pertes 60° C (déformation 30 %)	27,6	29,8
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation:		
G* à 0,45 %	3,7	3,8
G* à 50 %	1,85	1,9
tan delta max.	0,154	0,16

Concernant les propriétés à l'état vulcanisé de ces compositions chargées au noir de carbone, on en déduit que les propriétés hystérétiques (à faibles et fortes déformations) de la composition D<sub>1</sub> selon l'invention, à base dudit copolymère fonctionnalisé D à blocs SBR-IR, sont améliorées par rapport à celles de la composition « témoin » E<sub>1</sub> à base du SBR fonctionnalisé E.

On en déduit que la résistance au roulement d'un pneumatique dont la bande de roulement comprend ladite composition D<sub>1</sub> selon l'invention est améliorée par rapport à celle d'un pneumatique dont la bande de roulement comprend ladite composition « témoin » E<sub>1</sub>.

De plus, on notera que cette composition D<sub>1</sub> selon l'invention présente une viscosité ML inférieure à celle de ladite composition E<sub>1</sub>, ce qui représente une meilleure aptitude à la mise en oeuvre par rapport à cette composition classique E<sub>1</sub>.

On peut en déduire que ledit copolymère D selon l'invention confère, à une composition de caoutchouc qui le contient et qui est chargée au noir de carbone, des propriétés d'hystérèse et de mise en oeuvre améliorées par rapport à une telle composition connue E<sub>1</sub>.

10

### 3. 1. 2) Seconde série de compositions:

On a testé ici trois compositions de caoutchouc qui comprennent chacune 50 pce de noir de carbone N375:

- 15 - une composition D<sub>2</sub> selon l'invention à base dudit copolymère fonctionnalisé D selon l'invention, à blocs SBR-IR et de ML 90,
- une composition « témoin » E<sub>2</sub> à base dudit copolymère SBR « témoin » E, également fonctionnalisé et de ML 90, et
- une composition « témoin » E'<sub>2</sub> à base d'un coupage dudit copolymère SBR
- 20 « témoin » E et dudit polyisoprène « témoin » C de l'exemple 1.

La formulation de chaque composition D<sub>2</sub>, E<sub>2</sub>, E'<sub>2</sub> est la suivante (en pce):

	élastomère	100
	N375	50
25	ZnO	2,5
	acide stéarique	1,5
	antioxydant (1)	1,5
	soufre	1,2
	sulfénamide (2)	1,2

30 où (1) est la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylène diamine, et

(2) est la N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide.

- Chaque composition D<sub>2</sub>, E<sub>2</sub>, E'<sub>2</sub> est préparée dans un mélangeur interne par un travail thermomécanique en une étape qui dure 5 min. pour une vitesse de palettes de 40 tr/min., jusqu'à atteindre une même température maximale de tombée de 160° C, tandis que
- 5 l'incorporation du système de vulcanisation est effectuée sur « homo-finiisseur » à 30° C.

La vulcanisation est effectuée à 150° C pendant 30 min.

Les résultats sont consignés dans le tableau 4 suivant:

TABLEAU 4:

10

Composition	Composition D <sub>2</sub>	Composition E <sub>2</sub>	Composition E' <sub>2</sub>
ML gomme	88	90	
Propriétés à l'état non vulcanisé:			
ML	77	87	74
Propriétés à l'état vulcanisé:			
MA 10 %	5,59	6,03	5,7
MA 100 %	2,1	2,26	2,15
MA 300 %	2,79	2,86	2,86
MA300 %/MA100 %	1,33	1,27	1,33
Shore	66,1	67,2	66,1
Rupture Scott (MPa)	20,9	20	21,2
Allongement rupture (%)	449	446	467
Pertes 60° C (déformation 30 %)	24,6	28,8	27,2
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation:			
G* à 0,45 %	4,25	5,1	4,71
G* à 50 %	2,3	2,53	2,34
delta G*	1,95	2,57	2,37
tan delta max.	0,174	0,193	0,192



Concernant les propriétés à l'état vulcanisé de ces compositions chargées au noir de carbone, on en déduit que les propriétés hystérétiques (à faibles et fortes déformations) de la composition D<sub>2</sub> selon l'invention, à base dudit copolymère fonctionnalisé D à blocs SBR-IR, sont améliorées par rapport à celles de la composition « témoin » E<sub>2</sub> à base du SBR fonctionnalisé E et à celles de la composition « témoin » E'<sub>2</sub> à base du coupage précité.

On en déduit que la résistance au roulement d'un pneumatique dont la bande de roulement comprend ladite composition D<sub>2</sub> selon l'invention est améliorée par rapport à celle de pneumatiques dont les bandes de roulement comprennent respectivement lesdites compositions « témoin » E<sub>2</sub> et E'<sub>2</sub>.

De plus, on notera que cette composition D<sub>2</sub> selon l'invention présente une viscosité ML qui est, d'une part, inférieure à celle de ladite composition E<sub>2</sub>, ce qui représente une meilleure aptitude à la mise en oeuvre par rapport à cette composition classique E<sub>2</sub> et qui est, d'autre part, proche de celle de ladite composition E'<sub>2</sub>, ce qui représente une aptitude à la mise en oeuvre comparable à celle de cette dernière.

On peut en déduire que ledit copolymère D<sub>2</sub> selon l'invention confère, à une composition de caoutchouc qui le contient et qui est chargée au noir de carbone, des propriétés d'hystérèse et de mise en oeuvre globalement améliorées par rapport à de telles compositions connues E<sub>2</sub> et E'<sub>2</sub>.

### 3. 2) Compositions avec une charge renforçante à base de silice:

On a testé ici deux compositions de caoutchouc qui comprennent chacune 50 pce de silice.

- une composition F selon l'invention à base dudit copolymère fonctionnalisé F selon l'invention, à blocs SBR-IR et de ML 70, et

- une composition « témoin » G à base dudit copolymère SBR « témoin » G, également fonctionnalisé et de ML 70.

La formulation de chaque composition F, G est la suivante (en pce):

	élastomère	100
	silice (1)	50
	agent liaison (2)	10
	ZnO	3
5	acide stéarique	2,5
	antioxydant (3)	2,5
	soufre	1,5
	sulfénamide (4)	1,8

10 où (1) est une silice hautement dispersible sous forme de microperles, qui est commercialisée par la société Rhodia sous la dénomination « Zéosil 1165 MP »,

(2) est un organosilane polysulfuré commercialisé par la société Dégussa sous la dénomination « X50S »,

(3) est la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylène diamine, et

15 (4) est la N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide

Chaque composition F, G est préparée selon la méthode décrite dans le document de brevet européen EP-A-501 227, étant précisé que l'on opère dans un mélangeur interne un travail thermomécanique en deux étapes qui durent respectivement 5 min. et 4 min., pour une  
20 vitesse moyenne des palettes de 45 tr/min., jusqu'à atteindre une même température maximale de tombée de 160° C, tandis que l'incorporation du système de vulcanisation est effectuée sur un outil à cylindres à 30° C.

La vulcanisation est effectuée à 150° C pendant 40 min.

Les résultats sont consignés dans le tableau 5 suivant:

TABLEAU 5:

Composition	Composition F	Composition G
ML gomme	70	70
Propriétés à l'état non vulcanisé:		
ML	100	102
Propriétés à l'état vulcanisé:		
MA 10 %	8,2	8,4
MA 100 %	2,64	2,64
MA 300 %	2,88	2,90
Shore	72,5	72,5
Rupture Scott (MPa)	20,2	21,0
Allongement rupture (%)	442	458
Pertes 60° C (déformation 30 %)	25,35	27,5
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation:		
G* à 0,45 %	6,79	7,03
G* à 50 %	2,54	2,57
tan delta max.	0,135	0,151

Concernant les propriétés à l'état vulcanisé de ces compositions chargées à la silice, on en déduit, d'une part, que les propriétés hystérétiques (à faibles et fortes déformations) de la composition F selon l'invention, à base dudit copolymère fonctionnalisé F à blocs SBR-IR, sont améliorées par rapport à celles de la composition « témoin » G à base dudit SBR G également fonctionnalisé et que, d'autre part, l'aptitude à la mise en oeuvre de cette composition F selon l'invention est sensiblement équivalente à celle de ladite composition G (ML voisins).

On en déduit que la résistance au roulement d'un pneumatique dont la bande de roulement comprend ladite composition F selon l'invention est améliorée par rapport à celle d'un pneumatique dont la bande de roulement comprend ladite composition « témoin » G.

## REVENDICATIONS

1) Copolymère à  $n$  blocs ( $n = 2$  ou  $3$ ) destiné à former une matrice élastomère d'une composition de caoutchouc réticulable au soufre d'hystérèse réduite, chacun desdits blocs comprenant un élastomère diénique dont le taux molaire d'unités issues de diènes conjugués est supérieur à 15 %, et l'un ou chacun desdits blocs formant extrémité de chaîne dudit copolymère étant constitué d'un polyisoprène, respectivement pour  $n = 2$  ou  $n = 3$ ,

caractérisé en ce que

- la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_{n1}$  dudit ou de chaque bloc polyisoprène d'extrémité est sensiblement comprise entre 2 500 et 20 000 g/mol, et en ce que

- la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_{n2}$  du bloc dudit copolymère qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité est sensiblement comprise entre 80 000 g/mol et 350 000 g/mol.

2) Copolymère à blocs selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport desdites masses moléculaires  $M_{n1} / M_{n2}$  est sensiblement compris entre 5 et 20 %.

3) Copolymère à blocs selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est constitué de deux blocs.

4) Copolymère à blocs selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est constitué de trois blocs.

5) Copolymère à blocs selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité comprend une fonction interactive avec une charge renforçante.

6) Copolymère à blocs selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite fonction est interactive avec de la silice.

7) Copolymère à blocs selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite fonction interactive avec de la silice comprend un groupe silanol.

5 8) Copolymère à blocs selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite fonction interactive avec de la silice comprend un groupe mono, di ou tri-alkoxysilane.

9) Copolymère à blocs selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite fonction est interactive avec du noir de carbone.

10

10) Copolymère à blocs selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite fonction interactive avec du noir de carbone comprend une liaison C-Sn.

11) Copolymère à blocs selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite fonction  
15 interactive avec du noir de carbone est obtenue par réaction avec un agent de type mono, di, tri ou tétra-halogénoétain.

12) Copolymère à blocs selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite fonction interactive avec du noir de carbone comprend un groupe amine.

20

13) Copolymère à blocs selon une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité est un polybutadiène.

14) Copolymère à blocs selon une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit  
25 bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité est un copolymère du styrène et du butadiène.

15) Copolymère à blocs selon une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité est un copolymère du  
30 styrène et de l'isoprène.

16) Copolymère à blocs selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité présente un taux d'enchaînements vinyliques 3,4 et 1,2 qui est sensiblement compris entre 1 et 20 %.

5

17) Copolymère à blocs selon la revendication 13, caractérisé en ce que le taux d'enchaînements 1,2 dans ledit bloc polybutadiène est sensiblement compris entre 10 % et 60 %.

10

18) Copolymère à blocs selon la revendication 14, caractérisé en ce que les taux respectifs d'enchaînements 1,2 et d'enchaînements styréniques dans ledit bloc copolymère de styrène et de butadiène sont sensiblement compris entre 10 % et 70 %, et entre 5 % et 50 %.

15

19) Composition de caoutchouc réticulable au soufre comprenant une matrice élastomère, ladite composition étant adaptée pour présenter une hystérèse réduite à l'état vulcanisé, caractérisée en ce que ladite matrice élastomère comprend un copolymère à blocs selon une des revendications précédentes.

20

20) Composition de caoutchouc selon la revendication 19, caractérisée en ce qu'elle comprend une charge renforçante, ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité étant fonctionnalisé, couplé ou étoilé pour la liaison avec ladite charge renforçante.

25

21) Composition de caoutchouc selon la revendication 20, caractérisée en ce que ladite charge renforçante comprend, à titre majoritaire, une charge blanche renforçante.

22) Composition de caoutchouc selon la revendication 21, caractérisée en ce que ladite charge blanche renforçante est de la silice.

23) Composition de caoutchouc selon la revendication 21 ou 22, caractérisé en ce qu'elle comprend un agent de liaison pour assurer la liaison entre ladite matrice élastomère et ladite charge blanche renforçante.

5           24) Composition de caoutchouc selon la revendication 20, caractérisée en ce que ladite charge renforçante comprend, à titre majoritaire, du noir de carbone.

10           25) Bande de roulement de pneumatique utilisable pour réduire la résistance au roulement d'un pneumatique l'incorporant, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition de caoutchouc selon une des revendications 19 à 24.

26) Pneumatique, caractérisé en ce qu'il comporte une bande de roulement selon la revendication 25.

